

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

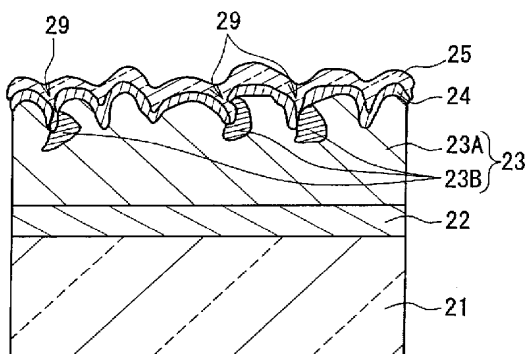
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/069386 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 31/0336 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000247
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 12 日 (12.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-005768 2004 年 1 月 13 日 (13.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋康仁 (TAKAHASHI, Yasuhito). 小野之良 (ONO, Yukiyo).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 太陽電池とその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a fuel cell comprising a substrate (21), a conductive film (22) formed on the substrate (21), a compound semiconductor layer (23) formed on the conductive layer (22) and including a p-type semiconductor crystal containing a group Ib element, a group IIIb element and a group VIb element, an n-type windowed layer (24) formed on the compound semiconductor layer (23) and having an opening (29), and an n-type transparent conductive layer formed on the n-type windowed layer (24) and a part of the compound semiconductor layer (23) under the opening of the n-type windowed layer (24). The compound semiconductor layer (23) has a high resistance portion (23B) containing an n-type impurity which is doped into the p-type semiconductor crystal, and the high resistance portion (23B) is partially formed near a surface of the compound semiconductor layer (23) on the far side from the conductive film (22) in a position under the opening (29) of the n-type windowed layer (24).

(57) 要約: 太陽電池の構成を、基板 (21) と、基板 (21) 上に形成された導電膜 (22) と、導電膜 (22) 上に形成された、I b 族元素、III b 族元素及びVI b 族元素を含有する p 形半導体結晶を有する化合物半導体層 (23) と、化合物半導体層 (23) 上に形成され、開口 (29) を有する n 形窓層 (24) と、n 形窓層 (24) 上及び n 形窓層 (24) の開口下における化合物半導体層 (23) 上に形成された n 形透明導電膜とを含む太陽電池であって、化合物半導体層 (23) が、導電膜 (22) と反対側の表面近傍の一部に形成された、p 形半導体結晶にドーパされた n 形不純物を有する高抵抗部 (23B) を有し、高抵抗部 (23B) が、n 形窓層 (24) の開口 (29) 下に配置されている構成とする。

WO 2005/069386 A1

## 明 細 書

### 太陽電池とその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池に関する。特に、本発明は、サブストレート形の太陽電池に関する。

#### 背景技術

[0002] 従来から、基板と、基板上に形成された下部電極と、導電膜上に形成された光吸収層と、光吸収層上に形成された窓層と、窓層上に形成された上部電極とを含むサブストレート形の太陽電池が知られている。また、光吸収層と窓層との間に形成されたバッファ層を更に含むサブストレート形の太陽電池が知られている。

[0003] 従来のサブストレート形の太陽電池としては、具体的には、Na等のアルカリ金属を含有するガラス基板と、ガラス基板上にスパッタ法等を適用して形成されたMO膜等の金属膜(下部電極)と、金属膜上に多元蒸着法等を適用して形成された、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層等のp形伝導性を有するカルコパイライト型構造の化合物半導体層(光吸収層)と、化合物半導体層上に溶液法を適用して形成されたCdS層(窓層)と、ZnO:Al膜等のn形透明導電膜(上部電極)とを備えた構成が提案されている(例えば、特開平10-74967号公報参照)。従来においては、高いエネルギー変換効率の太陽電池を作製するために、ゆっくりと時間をかけてp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>結晶を成長させる方法を適用して、光吸収層となるp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成していた。ゆっくりと結晶成長させると、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層中の結晶欠陥が低減するばかりでなく、多結晶にも関わらず表面の平坦性が向上するからである。更に、表面の平坦なp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層上にCdS層を形成すれば、カバレッジのよいCdS層を形成できるからである。

[0004] また、従来のサブストレート形の太陽電池としては、ガラス基板と、ガラス基板上にスパッタ法等を適用して形成されたMO膜等の金属膜(下部電極)と、金属膜上にセレン化法を適用して形成された、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層等のp形伝導性を有するカルコパイライト型構造の化合物半導体層(光吸収層)と、化合物半導体上に形成されたZ

nO膜等のバッファ層と、ZnO:Al膜等の窓層と、上部電極とを備えた構成が提案されている(例えば、特開平10-135498号公報参照)。セレン化法では、CuGa/In/Seプリカーサ(CuGa膜とIn膜とSe膜とからなる積層膜)を形成した後に、CuGa/In/Seプリカーサを加熱により固相拡散させることによってp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成したり、CuGa/Inプリカーサを形成した後に、CuGa/InプリカーサをH<sub>2</sub>Seガス中で熱処理することによってp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成したりする。

- [0005] また、従来のサブストレート形の太陽電池としては、バッファ層として、溶液法を適用して形成されたZn(O, H)膜やZn(O, S, OH)膜等を備えた構成が知られている(例えば、Tokio Nakada et al. Thin Solid Film 431-432(2003) 242-248参照)。

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 多元蒸着法を適用してp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成する場合、従来のようにゆっくりと成長させれば、厚さが2 μmのp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成するだけでも1時間程度の時間を要するため、量産性が非常に悪かった。一方、厚さが2 μmのp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を数分程度の高速で成長させれば、ダイオード指数であるn値が2を超え、エネルギー変換効率が10%を下回る太陽電池となった。これは、高速でp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成すると、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層の結晶性が劣化するからである。また、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層の表面が平坦性のない凹凸面となるからである。更に、表面が凹凸面であるp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層上にn形CdS層が形成されると、n形CdS層のカバレッジが不十分となり、等価回路におけるシャント抵抗の低抵抗化を引き起こすからである。このシャント抵抗の低抵抗化は、高濃度のn形ITO膜がカバレッジの不十分なn形CdS層上に形成されるために、n形ITO膜の一部がn形CdS層を介さず直接にp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層と接触することに起因する。シャント抵抗が低抵抗化する現象は、p形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層の場合に限らず、多元蒸着法を適用して高速で形成された他の光吸収層の場合についても発生していた。

- [0007] また、セレン化法を適用してp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層等の光吸収層を形成する場合も、CuGa/In/SeプリカーサやCuGa/Inプリカーサの各層を数分程度の高速で成長させれば、その表面が凹凸面となり、最終的に形成されるp形Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>

層等の光吸収層の表面は平坦性のない凹凸面となっていた。したがって、セレン化法を適用して形成された光吸収層上にn形バッファ層やn形窓層を形成した場合においても、n形バッファ層やn形窓層のカバレッジが不十分となり、等価回路におけるシャント抵抗の低抵抗化を引き起こしていた。シャント抵抗の低抵抗化は、n形透明導電膜がカバレッジの不十分なn形バッファ層及びn形窓層上に形成されるために、n形透明導電膜の一部がn形バッファ層及びn形窓層の双方を介さず直接に光吸収層と接触することに起因する。

- [0008] そこで、本発明では、高速で形成されて凹凸表面を有する化合物半導体層（光吸収層）と、化合物半導体層上に形成されたカバレッジの不十分なn形窓層とを有する太陽電池におけるエネルギー変換効率等の太陽電池特性を、太陽電池の等価回路におけるシャント抵抗の高抵抗化によって、つまり太陽電池のリーク電流を低減させることによって向上させる。

#### 課題を解決するための手段

- [0009] 上記の課題を解決するために、本発明に係る太陽電池は、基板と、基板上に形成された導電膜と、導電膜上に形成された、Ib族元素、IIIb族元素及びVIb族元素を含有するp形半導体結晶を有する化合物半導体層と、化合物半導体層上に形成され、開口を有するn形窓層と、n形窓層上及びn形窓層の開口下における化合物半導体層上に形成されたn形透明導電膜とを含む太陽電池であって、化合物半導体層が、導電膜と反対側の表面近傍の一部に形成された、p形半導体結晶にドーパされたn形不純物を有する高抵抗部を有し、高抵抗部が、n形窓層の開口下に配置されていることを特徴とする。本明細書においては、各族の名称は、IUPACの短周期型周期表に従って命名する。なお、「Ib族」、「IIIb族」及び「VIb族」は、IUPACの推奨する長周期型周期表では、それぞれ、「11族」、「13族」及び「16族」を意味する。また、n形不純物とは、p形半導体結晶にドーパされた場合にドナーとして機能する元素を意味する。

- [0010] 上記の課題を解決するために、本発明に係る太陽電池の製造方法は、基板上に導電膜を形成する工程と、導電膜上に、Ib族元素、IIIb族元素及びVIb族元素を含有するp形半導体結晶を成長させる工程と、p形半導体結晶上に、開口を有するn形

窓層を形成する工程と、n形窓層上及びn形窓層の開口下におけるp形半導体結晶上にn形透明導電膜を形成する工程とを含む太陽電池の製造方法であって、n形窓層を形成する工程とn形透明導電膜を形成する工程との間に、n形窓層の開口下におけるp形半導体結晶の表面近傍にn形不純物をドーピングする工程を更に含むことを特徴とする。

### 図面の簡単な説明

- [0011] [図1]図1は、実施の形態1に係る太陽電池に対する等価回路を表す回路図である。
- [図2]図2は、実施の形態1に係る太陽電池の構造例を表す模式的な断面図である。
- [図3]図3(A)～(D)は、実施の形態1における太陽電池の第1の製造方法の一例を説明するための模式的な工程別断面図である。
- [図4]図4(A)～(D)は、実施の形態2における太陽電池の第2の製造方法の一例を説明するための模式的な工程別断面図である。
- [図5]図5(A)～(C)は、実施の形態3における太陽電池の第3の製造方法の一例を説明するための模式的な工程別断面図である。
- [図6]図6は、実施の形態4に係る太陽電池の構造例を表す模式的な断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 本発明の太陽電池は、上述のように、基板と、導電膜と、高抵抗部を有する化合物半導体層と、n形窓層と、n形透明導電膜とを備えている。なお、化合物半導体層のn形窓層側の表面は、凹凸面である。n形窓層は開口（以下、「ピンホール」とも称する）を有しており、高抵抗部は、n形窓層の開口下におけるp形半導体結晶の表面近傍に位置している。
- [0013] 化合物半導体層において、高抵抗部は、p形半導体結晶の表面近傍の一部にn形不純物をドーピングすることによって形成された部分である。ここで、「表面近傍」とは、化合物半導体層の表面からの深さが500nm以下の領域を意味する。高抵抗部の抵抗率は、p形半導体結晶においてn形不純物がドーピングされない高抵抗部以外の部分（以下において、この部分を「低抵抗部」とも称する）の抵抗率よりも大きい。これは、p形半導体結晶にドーピングされたn形不純物がドナーとして機能するため、高抵抗部に

においては、低抵抗部よりもドナー濃度が増加し、p形半導体結晶におけるアクセプタ濃度とドナー濃度とで決定されるキャリア濃度が減少するためである。

[0014] ここで、太陽電池の等価回路について、図1を参照しながら説明する。図1は、本発明の太陽電池の等価回路を表わす回路図である。なお、従来の太陽電池の等価回路も図1に示された回路図と同様な構成で表される。本発明の太陽電池の等価回路は、図1に示されたように、定電流源4(短絡電流 $J_{sc}$ )と、定電流源4と並列に接続されたpn接合からなるダイオード3と、ダイオード3と並列に接続されたシャント抵抗1(抵抗値 $R_{sh}$ )と、ダイオード3と直列に接続された直列抵抗2(抵抗値 $R_s$ )とで表される。優れた特性の太陽電池を得るためには、シャント抵抗1の抵抗値 $R_{sh}$ が大きく、直列抵抗2の抵抗値 $R_s$ が小さいことが好ましい。シャント抵抗1の抵抗値 $R_{sh}$ の低下は、太陽電池におけるpn接合におけるリーク電流やpn接合近傍の結晶欠陥や不純物の析出等によるリーク電流によって生じる。また、直列抵抗2の抵抗値 $R_s$ の増加は、太陽電池を構成する各層における抵抗の増加、オーミック接触抵抗の増加、配線抵抗の増加等によって生じる。なお、一般的には、シャント抵抗1は、 $2k\Omega \cdot cm^2$ 以上が望ましいとされている。

[0015] 本発明の太陽電池であれば、n形窓層のカバレッジが不十分であっても、低抵抗部とn形透明導電膜とが直接接触する面積を低減させることができるために、シャント抵抗1を高抵抗化させることができる。したがって、エネルギー変換効率等の太陽電池特性を向上させることができる。また、高抵抗部の大きさや高抵抗部におけるn形不純物の濃度を制御することにより、シャント抵抗1を $2k\Omega \cdot cm^2$ 以上とすることができる。

[0016] 本発明の太陽電池では、高抵抗部の抵抗が、n形窓層の抵抗より大きいことが好ましい。この場合、n形透明導電膜と低抵抗部とが高抵抗部を介して接触する部分における抵抗を、n形窓層を介して接触する部分における抵抗よりも大きくできるために、n形透明導電膜と化合物半導体層とが直接接触する部分におけるリーク電流を更に低減できる、つまり、シャント抵抗1を更に大きくできる。

[0017] 本発明の太陽電池では、化合物半導体層が、導電膜と反対側の表面に凹面を有し、高抵抗部が、凹面の近傍に形成されている構成とすることができる。通常、カバレ

ージの不十分なn形窓層における開口は、凹凸表面を有する化合物半導体層の凹面上に形成される。したがって、凹面の近傍に高抵抗部を形成することにより効率よくシャント抵抗1を高抵抗化させることができる。高抵抗部は、凹面の近傍の一部に形成されていてもよいし、凹面の近傍を包含する更に広い領域に形成されていてもよい。なお、凹凸表面の凹凸が多い場合には、ピンホールを多く発生させる要因となるが、入射した太陽光が乱反射することによって、エネルギー変換効率が向上する効果もある。

[0018] 本発明の太陽電池では、n形透明導電膜がn形窓層及び高抵抗部の少なくとも一方を介してのみ化合物半導体層における高抵抗部以外の部分(低抵抗部)と接続されていることが好ましい。この構成であれば、低抵抗部とn形透明導電膜とが直接接触しないこととなり、極めて良好にシャント抵抗1を高抵抗化させることができるからである。

[0019] 本発明の太陽電池では、高抵抗部が、n形不純物として、IIa族元素及びIIb族元素からなる群より選択される少なくとも1種類の元素を有する構成とすることができる。ここで、「IIa族」及び「IIb族」は、それぞれ、IUPACの推奨する長周期型周期表において、「2族」及び「12族」を意味する。高抵抗部としては、具体的には、1種類のIIa族元素を有する構成、複数種類のIIa族元素を有する構成、1種類のIIb族元素を有する構成、複数種類のIIb族元素を有する構成、及び、少なくとも1種類のIIa族元素と少なくとも1種類のIIb族元素とを有する構成が挙げられる。この構成であれば、IIa族元素やIIb族元素は、p形半導体結晶にドーパされるとドナーとして機能する。また、IIa族元素やIIb族元素は、p形半導体結晶のアクセプタとして機能する空孔等に取り込まれやすいために、アクセプタ濃度を低減すると共にドナー濃度を増加させることができる。したがって、高抵抗部における、アクセプタ濃度に対するドナー濃度を効率良く増加させることができる。なお、高抵抗部は、IIa族元素及びIIb族元素のドーパ量の増加によって、極めて高抵抗なn形伝導性を発現することはあっても、低抵抗なn形伝導性を発現することはない。本発明の太陽電池では、IIb族元素の空孔等に取り込ませて良好にドナーとして機能させるためには、高抵抗部のn形不純物が、Zn、Mg又はCaであることが好ましい。

- [0020] 化合物半導体層におけるp形半導体結晶としては、Ib族元素としてCuを含有し、IIIb族元素としてGa及びInからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有し、VIb族元素としてS及びSeからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有するカルコパイライト型構造の化合物半導体結晶が好ましい。この構成であれば、エネルギー変換効率が高く、光照射による経年劣化が殆んどない太陽電池となるからである。具体的には、本発明の太陽電池では、例えば、化合物半導体層のp形半導体結晶が、カルコパイライト型構造の $\text{CuInSe}_2$ 結晶、カルコパイライト型構造の $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶又はカルコパイライト型構造の $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 結晶であることが好ましい。なお、低抵抗部及び高抵抗部には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、所望により他の元素が含まれていてもよい。
- [0021] 本発明の太陽電池では、n形窓層がZnO膜又はZnMgO膜であることが好ましい。なお、本発明の太陽電池におけるn形窓層は、公知のいかなる太陽電池におけるn形窓層の構成と同一であってもよい。
- [0022] 本発明の太陽電池では、化合物半導体層とn形窓層との間に形成された、n形窓層の開口と連通する開口を有するn形バッファ層を更に含む構成とできる。n形窓層とn形バッファ層とを連通する連通口を通して化合物半導体層とn形透明導電膜が接触する場合であっても、低抵抗部とn形透明導電膜とが直接接触する面積を低減させることができるために、シャント抵抗1を高抵抗化させることができる。本発明の太陽電池では、バッファ層が、 $\text{Zn}(\text{O}, \text{OH})$ 膜又は $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$ 膜であることが好ましい。なお、本発明の太陽電池におけるn形バッファ層は、公知のいかなる太陽電池におけるn形バッファ層の構成と同一であってもよい。
- [0023] 本発明の太陽電池では、n形透明導電膜が、ITO膜、 $\text{SnO}_2$ 膜、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 膜又は $\text{ZnO}:\text{B}$ 膜であることが好ましい。なお、本発明の太陽電池におけるn形透明導電膜は、公知のいかなる太陽電池におけるn形透明導電膜の構成と同一であってもよい。
- [0024] 基板としては、Ia族元素(アルカリ金属元素)を含有する基板が好ましい。なお、「Ia族」は、IUPACの推奨する長周期型周期表において「1族」を意味する。基板にIa族元素が含まれていれば、化合物半導体層のp形半導体結晶を形成する際に、基板



のIa族元素が導電膜を通してp形半導体結晶に拡散することによって、p形半導体結晶の結晶性が向上するからである。また、基板の線膨張係数とp形半導体結晶の線膨張係数との差が小さいことが好ましい。その差が小さければ、p形半導体結晶の結晶欠陥が減少するからである。したがって、本発明の太陽電池では、基板が、Na(ナトリウム)、K(カリウム)及びLi(リチウム)からなる群より選択される少なくとも1種類のアルカリ金属元素を含有するガラス基板であり、基板の線膨張係数とp形半導体結晶の線膨張係数との差が、 $1 \times 10^{-6}/\text{K}$ (ケルビン)以上 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

[0025] 導電膜としては、Mo(モリブデン)膜、Cr(クロム)膜、Au(金)膜、Pt(白金)等の金属膜が好ましい。なお、本発明の太陽電池における導電膜は、公知のいかなる太陽電池における導電膜と同一の構成であってもよい。

[0026] 本発明の太陽電池の製造方法について説明する。本発明の太陽電池の製造方法は、上述のように、導電膜を形成する工程と、p形半導体結晶を成長させる工程と、開口を有するn形窓層を形成する工程と、n形窓層の開口下におけるp形半導体結晶の表面近傍にn形不純物をドーピングする工程と、n形透明導電膜を形成する工程とを含む。開口を有するn形窓層を形成した後に、n形不純物をp形半導体結晶にドーピングする工程を行うことにより、n形窓層の開口下におけるp形半導体結晶の表面近傍に高抵抗部を選択的に形成することができる。なお、p形半導体結晶においてn形不純物のドーピングされない部分が低抵抗部となる。

[0027] p形半導体結晶の成長においては、p形半導体結晶がカルコパイライト型構造の $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶である場合には、 $0.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $2 \mu\text{m}/\text{分}$ 以下の範囲内の製膜速度で成長させることが好ましい。製膜速度が $0.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満であれば、p形半導体結晶の表面の凹凸が小さくなりn形窓層のカバレッジが良好となるが、p形半導体結晶を成長させる時間が長くなり、量産性が悪くなるからである。なお、製膜速度が $0.2 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満の場合であっても、偶発的に発生するn形窓層の被覆欠陥を補償できるため歩留まりを向上させることができる。一方、製膜速度が $2 \mu\text{m}/\text{分}$ を超えて大きければ、p形半導体結晶の結晶性が劣化するため太陽電池の光吸収層として用いることが困難となるからである。更に好ましくは、製膜速度が、 $0.5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以

上1.5  $\mu\text{m}$ /分以下の範囲内の速度である場合である。この範囲内の製膜速度でp形半導体結晶を形成した場合、従来の如く0.2  $\mu\text{m}$ /分未満の製膜速度でp形半導体結晶を成長させた場合に比べて、エネルギー変換効率を大幅に低減することなく量産性を格段に向上させることができる。

[0028] 本発明の太陽電池の製造方法において、p形半導体結晶にn形不純物をドーピングする工程では、蒸着法又は気相堆積法を適用して、n形窓層上及びn形窓層の開口により露出しているp形半導体結晶上にn形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により不純物膜中のn形不純物をp形半導体結晶の一部に拡散させる方法を適用できる(以下において、「第1の製造方法」とも称する)。第1の製造方法によれば、p形半導体結晶の内部に確実に高抵抗部を形成することができる。また、不純物膜の膜厚や、加熱処理における処理温度及び処理時間を制御することにより、所望の大きさであり、所望の濃度でn形不純物を含有する高抵抗部を簡便に形成することができる。

[0029] 第1の製造方法においては、n形不純物を堆積させる際に、基板に対する不純物の堆積方向を変化させながらn形不純物を堆積させてもよい。例えば、基板をn形不純物の堆積方向に対して所定の角度傾けた状態で回転させたり、基板表面の垂線がn形不純物の堆積方向中心軸とした円錐面を描くように基板を動かさせたり、更に、それらの運動と共に、基板表面の垂線方向とn形不純物の堆積方向とのなす角を変化させたりする。この方法を適用すれば、化合物半導体層におけるn形窓層の開口により露出している露出表面が湾状に入り組んだ凹面であっても、その露出表面の広い範囲に良好にn形不純物を堆積させることができる。

[0030] 本発明の太陽電池の製造方法において、p形半導体結晶にn形不純物をドーピングする工程では、めっき法を適用して、n形窓層の開口により露出しているp形半導体結晶上にn形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により不純物膜中のn形不純物をp形半導体結晶の一部に拡散させる方法を適用できる(以下において、「第2の製造方法」とも称する)。第2の製造方法によれば、p形半導体結晶の内部に確実に高抵抗部を形成することができる。また、n形窓層の開口により露出したp形半導体結晶上に不純物膜を選択的に形成することができるために、高抵抗部

を効果的な部分に効率良く形成することができる。更に、p形半導体結晶におけるn形窓層の開口により露出している露出表面が湾状に入り組んだ凹面であっても、湾状に入り組んだ凹面に確実に不純物を堆積させることができる。また、不純物膜の膜厚や、加熱処理における処理温度及び処理時間を制御することにより、所望の大きさであり、所望の濃度でn形不純物を含有する高抵抗部を簡便に形成することができる。

[0031] 本発明の第1の製造方法及び第2の製造方法において、p形半導体結晶にn形不純物をドーピングする工程とn形透明導電膜を形成する工程との間に、不純物膜を除去する工程を更に含む方法が好ましい。不純物膜が残存していると、図1に示された太陽電池の等価回路における直列抵抗 $2(R_s)$ が大きくなりエネルギー変換効率や曲線因子等の太陽電池特性を低下させるからである。

[0032] 本発明の太陽電池の製造方法において、p形半導体結晶にn形不純物をドーピングする工程では、イオン注入法を適用して、n形窓層の開口を通してp形半導体結晶の一部にn形不純物を注入する方法を適用できる(以下において、「第3の製造方法」とも称する)。第3の製造方法によれば、p形半導体結晶の内部に確実に高抵抗部を形成することができる。また、ドーピング量を調整することによって、所望のn形不純物の濃度である高抵抗部を簡便に形成することができる。

[0033] 第3の製造方法においては、イオン注入の際に、基板に対するn形不純物イオンの注入方向を変化させながらn形不純物を注入してもよい。例えば、基板をn形不純物イオンの注入方向に対して所定の角度傾けた状態で回転させたり、基板表面の垂線がn形不純物イオンの注入方向を中心軸とする円錐面を描くように基板を動かしたり、更に、それらの運動と共に、基板表面の垂線方向とn形不純物イオンの注入方向とのなす角を変化させたりする。この方法を適用すれば、p形半導体結晶におけるn形窓層の開口により露出している露出表面が湾状に入り組んだ凹面であっても、その露出表面の広い範囲に良好にn形不純物を注入することができる。

[0034] 本発明の第3の製造方法において、p形半導体結晶にn形不純物をドーピングする工程では、n形不純物を注入した後に、更に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理を行えば、n形不純物をイオン注入する際に発生するダメージを回復することができる。

ると共に、イオン注入されたn形不純物をp形半導体結晶内で拡散させることができるからである。また、加熱処理における処理温度及び処理時間を制御することによって、所望の大きさであり、所望の濃度でn形不純物を含有する高抵抗部を簡便に形成することができる。

[0035] 本発明の第1の製造方法、第2の製造方法及び第3の製造方法において、p形半導体結晶を成長させる工程とn形窓層を形成する工程との間に、開口を有するn形バッファ層を形成する工程を更に含んでもよい。この方法を適用すれば、p形半導体結晶とn形窓層との間に形成されたn形バッファ層を備えた太陽電池を製造できる。

[0036] 導電膜、n形窓層、n形バッファ層及びn形透明導電膜の形成には、それぞれ、公知のいかなる技術を用いてもよい。

[0037] (実施の形態1)

本実施の形態1では、上記の第1の製造方法を適用して製造された本発明の太陽電池の一形態について、図2及び図3(A)～図3(D)を参照しながら説明する。図2は、本実施の形態1の太陽電池の構造を表す模式的な断面図である。図3(A)～図3(D)は、本実施の形態1の太陽電池を製造する第1の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。なお、図3(A)は、基板上に導電膜、p形半導体結晶及びn形窓層を積層する工程を表し、図3(B)が、真空蒸着法を適用して不純物膜を形成する工程を表し、図3(C)がn形不純物を拡散させる工程を表し、図3(D)が不純物膜を除去する工程を表す。

[0038] 図2に示された太陽電池は、基板21と、基板21上に形成された導電膜22と、導電膜22上に形成された化合物半導体層23と、化合物半導体層23上に形成された、ピンホール29(開口)を有するn形伝導性のn形窓層24と、n形窓層24上及びn形窓層24のピンホール29により露出した化合物半導体層23上に形成されたn形透明導電膜25とを備えている。化合物半導体層23は、導電膜22上に形成されたp形伝導性の低抵抗部23Aと、低抵抗部23A上であり、かつn形窓層24のピンホール29下に形成され、n形不純物のドーパされた高抵抗部23Bとを有している。n形透明導電膜25は、高抵抗部23B又はn形窓層24を介してのみ低抵抗部23Aと接続されている。

ことが好ましい。

[0039] 図2に示された太陽電池において、基板21はNa等のIa族元素(アルカリ金属)を含有する基板であり、導電膜22はMo膜等の金属膜であり、化合物半導体層23のp形半導体結晶は $\text{CuInSe}_2$ 結晶、 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶、 $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 結晶等のp形伝導性を有するカルコパイライト型構造のIb-IIIb-VIb結晶であり、高抵抗部23Bにドーパされる不純物はZnであり、n形窓層24はn形 $\text{ZnMgO}$ 膜であり、n形透明導電膜25はITO膜、 $\text{SnO}_2$ 膜、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 膜又は $\text{ZnO}:\text{B}$ 膜であることが好ましい。また、基板21の線膨張係数とp形半導体結晶の線膨張係数との差は、 $1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

[0040] 図2に示された構造である本実施の形態1の太陽電池は以下のようにして製造される。まず、図3(A)に示されたように、スパッタ法等を適用して、基板21上に導電膜22を形成する。なお、導電膜22のシート抵抗は、 $0.5 \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。例えば、スパッタ法を適用して膜厚約 $0.4 \mu\text{m}$ のMo膜を形成する。

[0041] 次に、図3(A)に示されたように、多元蒸着法又はセレン化法を適用して導電膜22上にp形半導体結晶33を形成する。例えば、p形半導体結晶33がカルコパイライト型構造の $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶ある場合には、Cu, Ga, In, Seを蒸着源として用いる多元蒸着法を適用できる。このとき、 $0.5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以下の範囲内の製膜速度で成長させることが好ましい。一方、セレン化法を適用する場合、スパッタ法によってCuGa/In/Seプリカーサを形成した後、CuGa/In/Seプリカーサを約 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ に加熱し、固相拡散によって $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 膜を形成する。または、スパッタ法によってCuGa/Inプリカーサを形成した後、CuGa/Inプリカーサを $\text{H}_2\text{Se}$ ガス中で熱処理することによって、 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 膜を形成する。多元蒸着法又はセレン化法を適用して形成されたp形半導体結晶33は、上面に凹凸表面を有することとなる。

[0042] 次に、図3(A)に示されたように、スパッタ法又は溶液法を適用して、p形半導体結晶33の凹凸表面上にn形窓層24を形成する。例えば、n形窓層24として、ZnO及びMgOをターゲットとするスパッタ法を適用して、膜厚約 $100\text{nm}$ の $\text{ZnMgO}$ を形成する。p形半導体結晶33の上面が凹凸表面であるために、n形窓層24にはピンホール2

9(開口)が形成される。

[0043] 次に、図3(B)に示されたように、真空蒸着法又はCVD法(化学的気相堆積法)を適用して、n形窓層24の上方からn形不純物であるZnを堆積させて、n形窓層24上及びn形窓層24のピンホール29の内部に不純物膜36を形成する。例えば、不純物膜36として、膜厚20nm程度のZn膜を形成する。

[0044] 次に、基板21、導電膜22、p形半導体結晶33、n形窓層24及び不純物膜36からなる積層体をアニール(加熱処理)する。例えば、窒素雰囲気において170℃で20分間加熱する。これにより、p形半導体結晶33と直接接触する部分の不純物膜36(ピンホール29内部の不純物膜)からn形不純物がp形半導体結晶33の内部に拡散し、図3(C)に示されたように、不純物膜36から拡散したn形不純物を含む高抵抗部23Bとn形不純物を含まない低抵抗部23Aとを有する化合物半導体層23が形成される。

[0045] 次に、図3(D)に示されたように、エッチング法を適用して、化合物半導体層23上及びn形窓層24上に残存する不純物膜36を除去する。不純物膜36の除去には、乾式エッチング技術を用いてもよいが、実質的に不純物膜36のみを簡便にかつ確実に除去するためには、塩酸等のエッチング溶液に接触させる湿式エッチングを用いることが好ましい。例えば、積層体を塩酸に数秒間浸漬する。不純物膜36(図3(C)参照)を除去した後に、基板21と、導電膜22と、低抵抗部23A及び高抵抗部23Bを有する化合物半導体層23と、n形窓層24とからなる積層体を純水等の洗浄液で洗浄する。

[0046] 次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、n形窓層24のピンホール29により露出している化合物半導体層23の表面上及びn形窓層24上にn形透明導電膜25を形成する。以上の工程を経て、図2に示された構造を有する本実施の形態1の太陽電池が製造できる。

[0047] 図3(A)～図3(D)に示された工程を経て製造された本実施の形態1の太陽電池では、図3(B)～図3(D)に示された工程を経ずに製造され、高抵抗部23Bにn形不純物を含まない比較例の太陽電池に比べて、等価回路におけるシャント抵抗1(図1参照)を確実に高抵抗化させることができる。更に、本実施の形態1の太陽電池に対

する等価回路のシャント抵抗1を、本実施の形態1に対する比較例の太陽電池に比べて5倍以上とすることや、太陽電池として好適な値である $2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上とすることもできる。また、本実施の形態1の太陽電池では、エネルギー変換効率を17%以上とすることもでき、また、ダイオード指数であるn値を1.5以下とすることもできる。

[0048] 上記においては、バッファ層を形成しない構成について説明したが、所望により化合物半導体層とn形窓層との間にバッファ層を形成してもよい。

[0049] (実施の形態2)

本実施の形態2では、上記の第2の製造方法を適用して製造された本実施の形態2の太陽電池の一形態について、図4(A)～図4(D)を参照しながら説明する。図4(A)～図4(D)は、本実施の形態2の太陽電池を製造する第2の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。なお、図4(A)が、メッキ法を適用して不純物膜を形成する工程を表し、図4(B)が、不純物膜を形成する工程の完了後を表し、図4(C)がn形不純物を拡散させる工程を表し、図4(D)が不純物膜を除去する工程を表す。

[0050] 本実施の形態2の太陽電池は、高抵抗部を形成する方法以外は上記の実施の形態1における太陽電池の製造方法と同一の方法で製造される。また、本実施の形態2の太陽電池の構造は、図2に示された上記の実施の形態1の太陽電池と略同一である。したがって、本実施の形態2の太陽電池を製造する第2の製造方法のみについて説明する。なお、必要に応じて図2も参照することとする。

[0051] 本実施の形態2の太陽電池は、以下のようにして製造する。まず、上記の実施の形態1と同一の方法により、図4(A)に示されたように、基板21上に、導電膜22、p形半導体結晶33及びピンホール29を有するn形窓層24をこの順序で積層して積層体を形成する。

[0052] 次に、図4(A)に示されたように、溶液槽に貯留された電気メッキ液42中に積層体を浸漬した後、電気メッキ液42中に設けられたZn金属からなる電極41を陽極とし、かつ積層体の導電膜22を陰極として電圧を印加する。電圧の印加によって、イオン化したn形不純物(n形不純物イオン)が電極41から電気メッキ液42中に溶出し、溶出したn形不純物イオンがn形窓層24のピンホール29により露出したp形半導体結

晶33の表面で選択的に析出する。

[0053] ここで、n形不純物イオンの選択的な析出について説明する。n形窓層24の抵抗が大きいと共にn形窓層24と化合物半導体層23とが逆バイアスで電圧を印加されたpn接合を構成するために、n形伝導性を有するn形窓層24を介しては電流が殆んど流れず、n形不純物イオンはn形窓層24上には析出しないか、析出してもほんのわずかである。一方、n形窓層24のピンホール29により露出しているp形半導体結晶33の表面を介しては電流が流れるために、その表面上ではn形不純物イオンが順次に析出する。したがって、n形不純物イオンをn形窓層24のピンホール29により露出したp形半導体結晶33の表面で選択的に析出させることができる。これにより、図4(B)に示されたように、不純物膜46がn形窓層24のピンホール29により露出しているp形半導体結晶33上に選択的に形成される。例えば、不純物膜46として、膜厚約20nmのZn膜を形成する。

[0054] 次に、不純物膜46が形成された積層体をアニール(加熱処理)して、不純物膜46を構成するn形不純物をp形半導体結晶33の内部に拡散させる。例えば、窒素雰囲気において170℃で20分間加熱する。これにより、p形半導体結晶33と直接接触する部分の不純物膜36(ピンホール29内部の不純物膜)からn形不純物がp形半導体結晶33の内部に拡散し、図4(C)に示されたように、不純物膜36から拡散するn形不純物を含む高抵抗部23Bと不純物膜36から拡散するn形不純物を含まない低抵抗部23Aとを有する化合物半導体層23が形成される。

[0055] 次に、図4(D)に示されたように、上記の実施の形態1の場合と同一の方法で、化合物半導体層23上に残存している不純物膜46を除去し、不純物膜46(図4(C)参照)の除去後に、基板21と、導電膜22と、低抵抗部23A及び高抵抗部23Bを有する化合物半導体層23と、窓層24とからなる積層体を洗浄することが好ましい。

[0056] 次に、図2に示されたように、スパッタ法又はCVD法を適用して、n形窓層24のピンホール29により露出している化合物半導体層23の表面上及びn形窓層24上にn形透明導電膜25を形成する。以上の工程を経て、本実施の形態2の太陽電池が製造できる。

[0057] 図4(A)～図4(D)に示された工程を経て製造された本実施の形態2の太陽電池



では、図4(B)～図4(D)に示された工程を経ずに製造され、高抵抗部23Bにn形不純物が含まれていない比較例の太陽電池に比べて、等価回路におけるシャント抵抗1(図1参照)を確実に高抵抗化させることができる。更に、本実施の形態2の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗1を、本実施の形態2に対する比較例の太陽電池に比べて5倍以上とすることや、太陽電池として好適な値である $2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上とすることもできる。本実施の形態2の太陽電池では、エネルギー変換効率を17%以上とすることもでき、また、ダイオード指数であるn値を1.5以下とすることもできる。

[0058] (実施の形態3)

本実施の形態3では、上記の第3の製造方法を適用して製造された本発明の太陽電池の一形態について、図5(A)～(C)を参照しながら説明する。図5(A)～(C)は、本発明の太陽電池を製造する第3の製造方法を説明するための模式的な工程別断面図である。なお、図5(A)が、基板上に導電膜、p形半導体結晶及びn形窓層を積層する工程を表し、図5(B)が、イオン注入法を適用してn形不純物を注入する工程を表し、図5(C)が、注入したn形不純物を拡散させて高抵抗部を形成する工程を表す。

[0059] 本実施の形態3における太陽電池は、高抵抗部を形成する方法以外は上記の実施の形態1及び上記の実施の形態2における太陽電池と同一の製造方法で製造される。また、本実施の形態3における太陽電池の構造は、図2に示された上記の実施の形態1の太陽電池と略同一である。したがって、本実施の形態3の太陽電池を製造する第3の製造方法のみについて説明する。なお、必要に応じて図2も参照することとする。

[0060] 本実施の形態3の太陽電池は、以下のようにして製造する。まず、上記の実施の形態1と同一の方法により、図5(A)に示されたように、基板21上に、導電膜22、p形半導体結晶33及びピンホール29を有するn形窓層24をこの順序で積層して積層体を形成する。

[0061] 次に、図5(B)に示されたように、p形半導体結晶33が形成された側から、積層体のp形半導体結晶33にイオン化されたn形不純物(n形不純物イオン)をイオン注入する。これにより、n形窓層24のピンホール29を通してp形半導体結晶33にn形不純物

イオンが注入され、n形窓層24のピンホール29下におけるp形半導体結晶33の内部にイオン注入部56Bが形成される。n形不純物としては、Zn, Mg又はCaが好ましい。なお、p形半導体結晶33において不純物イオンの注入されない部分が非イオン注入部56Aである。例えば、n形不純物イオンがZnイオンの場合であれば、50keV程度のエネルギーに加速されたZnイオンをドーズ量が $5 \times 10^{15}$ 以上 $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ となるまで打ち込むことによりイオン注入部56Bを形成する。この場合、Znイオンはおよそ $0.01 \mu\text{m}$ 〜 $0.05 \mu\text{m}$ の深さまで進入する。なお、加速エネルギーやドーズ量は、不純物イオンとして用いる元素の種類や、イオン注入されるp形半導体結晶33の種類等によって適宜調整すべきである。

[0062] 次に、イオン注入部56Bを形成した後に、基板21と、導電膜22と、非イオン注入部56A及びイオン注入部56Bを有するp形半導体結晶33と、n形窓層24とを備えた積層体をアニール(加熱処理)して、イオン注入部56Bのn形不純物を非イオン注入部56Aに拡散させる。これにより、図5(C)に示されたように、n形不純物を含有する高抵抗部23Bとイオン注入部56Bから拡散するn形不純物を含有しない低抵抗部23Aとを有する化合物半導体層23が形成される。また、このアニールにより、化合物半導体層23(p形半導体結晶33)がイオン注入の際に受けたダメージを回復させることができる。

[0063] 次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、n形窓層24のピンホール29により露出している化合物半導体層23の表面上及びn形窓層24上にn形伝導性のn形透明導電膜25を形成する。以上の工程を経て、本実施の形態3の太陽電池が製造される。

[0064] 図5(A)〜図5(C)の工程を経て製造された本実施の形態3の太陽電池では、図5(B)及び図5(C)を経ずに製造され、高抵抗部23Bにn形不純物を含まない比較例の太陽電池に比べて、等価回路におけるシャント抵抗1(図1参照)を確実に高抵抗化させることができる。更に、本実施の形態3の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗を、本実施の形態3に対する比較例の太陽電池に比べて5倍以上とすることや、太陽電池として好適な値である $2\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることもできる。本実施の形態3の太陽電池では、エネルギー変換効率を17%以上とすることもでき、また、ダイオー

ド指数であるn値を1.5以下とすることもできる。

[0065] (実施の形態4)

本実施の形態4では、n形バッファ層を有する太陽電池の一形態について、図6を参照しながら説明する。なお、本実施の形態4の太陽電池は、n形窓層がZnO膜であること及びn形バッファ層を有すること以外は、上記の実施の形態1〜3の太陽電池と同一の構成である。したがって、同一の部材には同一の参照符号を付して、その詳細な説明を省略する。

[0066] 図6に示された太陽電池は、基板21と、導電膜22と、化合物半導体層23と、ピンホール29(開口)を有するn形伝導性のn形窓層24と、n形透明導電膜25と、化合物半導体層23とn形窓層24との間に形成された、n形窓層24のピンホール29と連通するピンホール39を有するn形バッファ層26を備えている。n形窓層24がZnO膜であり、n形バッファ層26がZn(O, OH)膜又はZn(O, S, OH)膜であることが好ましい。

[0067] 本実施の形態4の太陽電池は、以下のようにして製造された。本実施の形態4の太陽電池の製造方法は、上記の第1から第3の製造方法において、p形半導体結晶を成長させた後であり、n形窓層24を形成する工程前に、溶液法を適用してn形バッファ層26を形成する。例えば、膜厚100nm程度のn形バッファ層26を形成する。n形バッファ層26がZn(O, OH)膜である場合、p形半導体結晶を成長させた後に、基板21と導電膜22とp形半導体結晶とを有する積層体を、PH7〜12程度に調整され、液温50〜80℃に保たれ、亜鉛塩を溶解させたアンモニア水に接触させることによって、Zn(O, OH)膜を形成できる。また、n形バッファ層26がZn(O, S, OH)膜である場合、基板21と導電膜22とp形半導体結晶とを有する積層体を、PH7〜12程度に調整され、液温50〜80℃に保たれ、亜鉛塩及びイオウ含有塩を溶解させたアンモニア水に接触させることによって、Zn(O, S, OH)膜を形成できる。p形半導体結晶の上面が凹凸表面であるために、n形バッファ層26にはピンホール39(開口)が形成される。

[0068] n形バッファ層26を形成した後に、スパッタ法又は溶液法を適用して、n形バッファ層26の凹凸表面上に、n形窓層24としてZnO膜を形成する。例えば、ZnOをタ

ーゲットとするスパッタ法を適用して、膜厚約100nmのZnO膜を形成する。p形半導体結晶及びn形バッファ層26の上面が凹凸表面であるために、n形窓層にはピンホール29(開口)が形成される。その他は、上記の第1から第3の製造方法と同様に、本実施の形態4の太陽電池が製造される。

- [0069] 本実施の形態4の太陽電池では、高抵抗部23Bにn形不純物を含まないこと以外は同一の構成である比較例の太陽電池に比べて、等価回路におけるシャント抵抗1(図1参照)を確実に高抵抗化させることができる。更に、本実施の形態4の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗を、本実施の形態4に対する比較例の太陽電池に比べて5倍以上とすることや、太陽電池として好適な値である $2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上とすることもできる。本実施の形態4の太陽電池では、エネルギー変換効率を17%以上とすることもでき、また、ダイオード指数であるn値を1.5以下とすることもできる。

#### 実施例 1

- [0070] 本実施例1においては、上記の実施の形態1に係る太陽電池の一例について説明する。なお、図2及び図3(A)～(D)を参照することとする。図2に示された本実施例1の太陽電池は、基板21がソーダライムガラス基板であり、導電膜22がMo膜であり、化合物半導体層23のp形半導体結晶がカルコパイライト型構造のp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶であり、高抵抗部23Bにドーパされるn形不純物がZnであり、n形窓層24がn形ZnMgO膜であり、n形透明導電膜25がITO膜である構成とした。高抵抗部23Bの抵抗は、n形ZnMgO膜の抵抗より大きくした。また、ITO膜は、実質的に、n形ZnMgO膜及び高抵抗部23Bの少なくとも一方を介してのみ低抵抗部23Aと接続するように形成された。

- [0071] 本実施例1の太陽電池は以下のようにして製造された。まず、図3(A)に示されたように、導電膜22として、スパッタ法等を適用して、基板21としてのソーダライムガラス基板上に、膜厚が約400nmのMo膜を形成した。Mo膜のシート抵抗は約 $0.5\Omega/\square$ であった。次に、図3(A)に示されたように、p形半導体結晶33として、真空蒸着法を適用して、Mo膜上に、カルコパイライト型構造のp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶を約 $1\mu\text{m}/\text{分}$ の製膜速度で、膜厚の平均が約 $2\mu\text{m}$ となるまで成長させた。p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の表面は凹凸面となった。次に、図3(A)に示されたように、n形窓層24とし

て、ZnO及びMgOをターゲットとするスパッタ法を適用して、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶上に、n形ZnMgO膜を約100nmの膜厚で形成した。p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の表面が凹凸面であるために、n形ZnMgO膜にはピンホール29(開口)が形成された。ピンホール29は、実質的にp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の凹凸表面における凹面の近傍に形成された。

[0072] 次に、図3(B)に示されたように、真空蒸着法を適用して、n形ZnMgO膜上及びn形ZnMgO膜のピンホール29により露出している部分のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶上にZnを堆積させて、不純物膜36として膜厚が約20nmのZn膜を形成した。次に、図3(C)に示されたように、ソーダライムガラス基板、Mo膜、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶及びZn膜からなる積層体を170Kで20分間アニールした。これにより、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶と直接接触している部分のZn膜(ピンホール29の内部のZn膜)からZnがp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の内部に拡散して、Znを含有する高抵抗部23BとZn膜から拡散するZnを含有しない低抵抗部23Aとを有する化合物半導体層23が形成された。次に、エッチング溶液として準備した塩酸溶液に、高抵抗部23Bの形成された積層体を3分間浸漬して、p形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶上及びn形ZnMgO膜上に残存するZn膜を除去した。次に、Zn膜の除去された積層体を塩酸溶液から引き上げた後、その表面を純水で洗浄した。

[0073] 次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、n形ZnMgO膜上及び高抵抗部23B上に、n形透明導電膜25としてのITO膜を形成した。これにより、本実施例1の太陽電池の製造が完了した。

[0074] 本実施例1の太陽電池のシャント抵抗は、約 $3\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であり、高抵抗部23Bを形成するための工程(不純物膜)を行わないこと以外は本実施例1の太陽電池と同一の製造方法で製造され、高抵抗部23BにZnが含まれていない比較例1の太陽電池に比べて、約6倍であった。また、本実施例1の太陽電池のエネルギー変換効率は、17.6%であった。また、本実施例1の太陽電池のn値(ダイオード指数)は、1.47であり、本実施例1の太陽電池におけるp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶は多結晶であるにも関わらず、単結晶で構成した場合と同等であった。

## 実施例 2

- [0075] 本実施例2においては、上記の実施の形態2に係る太陽電池の一例について、図2及び図4(A)～(D)を参照しながら説明する。図2に示された本実施例2の太陽電池は、基板21がソーダライムガラス基板であり、導電膜22がMo膜であり、化合物半導体層23のp形半導体結晶がカルコパイライト型構造のp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶であり、高抵抗部23Bにドーピングされたn形不純物がZnであり、n形窓層24がn形ZnMgO膜であり、n形透明導電膜25がITO膜である構成とした。高抵抗部23Bの抵抗は、n形ZnMgO膜の抵抗より大きくした。また、ITO膜は、実質的に、n形ZnMgO膜及び高抵抗部23Bの少なくとも一方を介してのみ低抵抗部23Aと接続するように形成された。
- [0076] 本実施例2の太陽電池は以下のようにして製造された。まず、図4(A)に示されたように、スパッタ法等を適用して、ソーダライムガラス基板上にMo膜を約400nmの膜厚で形成した。Mo膜のシート抵抗は約 $0.5\ \Omega/\square$ であった。次に、図4(A)に示されたように、真空蒸着法を適用して、Mo膜上に、p形半導体結晶33としてカルコパイライト型構造のp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶を $1\ \mu\text{m}/\text{分}$ の製膜速度で約 $2\ \mu\text{m}$ の膜厚まで成長させた。p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の表面は凹凸面となった。次に、図4(A)に示されたように、ZnO及びMgOをターゲットとするスパッタ法を適用して、p形半導体結晶33上に、n形窓層24としてn形ZnMgO膜を約100nmの膜厚で形成した。p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の表面が凹凸表面であるために、n形ZnMgO膜にはピンホール29(開口)が形成された。ピンホール29は、実質的にp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の凹凸表面における凹面の近傍に形成された。
- [0077] 次に、図4(A)に示されたように、溶液槽に貯留された硫酸亜鉛を含有する電気メッキ液42中に、ソーダライムガラス基板、Mo膜、p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶及びn形ZnMgO膜を備えた積層体を浸漬した。積層体を浸漬した後に、電気メッキ液42中に設けられているZn(n形不純物)からなるZn電極41を陽極とし、かつ積層体のMo膜を陰極として0.5～0.6Vの範囲の電圧を3分間印加した。電圧の印加によって、Zn電極41から $\text{Zn}^+$ イオン(n形不純物イオン)が電気メッキ液42中に溶出し、溶出した $\text{Zn}^+$ イオンがn形ZnMgO膜のピンホール29により露出したp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の表面で選択的に析出した。これにより、図4(B)に示されたように、不純物膜46として

、膜厚が約20nmのZn膜が形成された。

[0078] 次に、Zn膜が形成された積層体を基板温度170℃で20分間アニールした。これにより、図4(C)に示されたように、Zn膜のZnがp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶の内部に拡散し、Znを含有する高抵抗部23BとZn膜から拡散するZnを含有しない低抵抗部23Aとを有する化合物半導体層23が形成された。次に、湿式エッチング法を適用して、低抵抗部23A及び高抵抗部23Bを有する化合物半導体層23を備えた積層体を塩酸溶液に浸漬して、n形ZnMgO膜上及び高抵抗部23B上に残存するZn膜を除去した。次に、Zn膜の除去された積層体を純水で洗浄した。

[0079] 次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、高抵抗部23B及びn形ZnMgO膜上に、n形透明導電膜25としてITO膜を形成した。これにより、本実施例2の太陽電池の製造が完了した。

[0080] 本実施例2の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗1(図1参照)は、約2kΩ・cm<sup>2</sup>であり、高抵抗部23Bを形成するための工程を行わないこと以外は本実施例2の太陽電池と同一の製造方法で製造され、高抵抗部23BにZnが含まれていない比較例2の太陽電池に比べて、約5倍であった。また、本実施例2の太陽電池のエネルギー変換効率は、17%であった。また、本実施例2の太陽電池のn値(ダイオード指数)は、1.5であり、本実施例2の太陽電池におけるp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶は多結晶であるにも関わらず、単結晶で構成した場合と同等であった。

### 実施例 3

[0081] 本実施例3においては、上記の実施の形態3に係る太陽電池の一例について説明する。なお、図2及び図5(A)～(D)を参照することとする。図2に示された本実施例3の太陽電池は、基板21がソーダライムガラス基板であり、導電膜22がMo膜であり、化合物半導体層23のp形半導体結晶がカルコパイライト型構造のp形Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>結晶であり、高抵抗部23Bにドーパされるn形不純物がZnであり、n形窓層24がn形ZnMgO膜であり、n形透明導電膜25がITO膜である構成とした。高抵抗部23Bの抵抗は、n形ZnMgO膜の抵抗より大きくした。また、ITO膜は、実質的に、n形ZnMgO膜及び高抵抗部23Bの少なくとも一方を介してのみ低抵抗部23Aと接続するように形成された。

- [0082] 本実施例3の太陽電池は以下のようにして製造された。まず、図5(A)に示されたように、スパッタ法等を適用して、基板21としてのソーダライムガラス基板上に、導電膜22として膜厚が約400nmのMo膜を形成した。Mo膜のシート抵抗は約 $0.5\Omega/\square$ であった。次に、図5(A)に示されたように、真空蒸着法を適用して、Mo膜上に、P形半導体結晶33としてカルコパイライト型構造のp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶を $1\mu\text{m}/\text{分}$ の製膜速度で、膜厚の平均が約 $2\mu\text{m}$ となるまで成長させた。p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の表面は凹凸面となった。次に、図5(A)に示されたように、スパッタ法を適用して、p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶上に、n形窓層24としてn形ZnMgO膜を約100nmの膜厚で形成した。p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の表面が凹凸表面であるために、n形ZnMgO膜にはピンホール29(開口)が形成された。ピンホール29は、実質的にp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の凹凸表面における凹面の近傍に形成された。
- [0083] 次に、図5(B)に示されたように、n形ZnMgO膜が形成された側から、n形ZnMgO膜のピンホール29を通してp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶に $\text{Zn}^+$ イオン(n形不純物イオン)をドーズ量が $5\times 10^{15}\sim 5\times 10^{16}/\text{cm}^2$ となるまでイオン注入した。これにより、p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の内部にZnを含有するイオン注入部56Bが形成された。
- [0084] 次に、図5(C)に示されたように、イオン注入部56B及び不純物イオンの注入されなかった非イオン注入部56Aを有するp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶を備えた積層体を基板温度 $170^\circ\text{C}$ で20分間アニール(加熱処理)して、注入されたZnをp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶の内部で拡散させた。これにより、Znを有する高抵抗部23BとZn膜から拡散するZnを含まない低抵抗部23Aとを有する化合物半導体層23が形成された。このアニールにより、p形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶がイオン注入の際に受けたダメージを回復することもできた。
- [0085] 次に、図2に示されたように、スパッタ法を適用して、n形ZnMgO膜上及び高抵抗部23Bの表面上にn形透明導電膜25を形成した。これにより、本実施例3の太陽電池の製造が完了した。
- [0086] 本実施例3の太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗1(図1参照)は、約 $2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であり、Znをイオン注入する工程、アニールする工程を行わないこと以外は本実施例3の太陽電池と同一の製造方法で製造され、高抵抗部23BにZnが含まれてい



ない比較例の太陽電池に比べて、約5倍であった。また、本実施例3の太陽電池のエネルギー変換効率は、17%であった。また、本実施例3の太陽電池のn値(ダイオード指数)は、1.5であり、本実施例3の太陽電池におけるp形 $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶は多結晶であるにも関わらず、単結晶で構成した場合と同等であった。

#### 産業上の利用可能性

[0087] 本発明は、太陽電池に対する等価回路のシャント抵抗を高抵抗化させて、太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるために利用できる。また、本発明は、太陽電池の量産性を向上させるために利用できる。

## 請求の範囲

- [1] 基板と、  
前記基板上に形成された導電膜と、  
前記導電膜上に形成され、Ib族元素、IIIb族元素及びVIb族元素を含有するp形半導体結晶を有する化合物半導体層と、  
前記化合物半導体層上に形成され、開口を有するn形窓層と、  
前記n形窓層上及び前記n形窓層の前記開口下における前記化合物半導体層上に形成されたn形透明導電膜とを含む太陽電池であって、  
前記化合物半導体層が、前記導電膜と反対側の表面近傍の一部に形成され、前記p形半導体結晶にドーピングされたn形不純物を有する高抵抗部を有し、  
前記高抵抗部が、前記n形窓層の前記開口下に配置されていることを特徴とする太陽電池。
- [2] 前記高抵抗部の抵抗が、前記n形窓層の抵抗より大きい請求項1に記載の太陽電池。
- [3] 前記化合物半導体層が、前記導電膜と反対側の表面に凹面を有し、  
前記高抵抗部が、前記凹面の近傍に形成されている請求項1に記載の太陽電池。
- [4] 前記n形透明導電膜が、前記n形窓層及び前記高抵抗部の少なくとも一方を介してのみ前記化合物半導体層における前記高抵抗部以外の部分と接続されている請求項1に記載の太陽電池。
- [5] 前記高抵抗部が、前記n形不純物として、IIa族元素及びIIb族元素からなる群より選択される少なくとも1種類の元素を有する請求項1に記載の太陽電池。
- [6] 前記高抵抗部の前記n形不純物が、Zn、Mg又はCaである請求項1に記載の太陽電池。
- [7] 前記化合物半導体層の前記p形半導体結晶が、カルコパイライト型構造の $\text{CuInSe}_2$ 結晶、カルコパイライト型構造の $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ 結晶又はカルコパイライト型構造の $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 結晶である請求項1に記載の太陽電池。
- [8] 前記n形窓層が、ZnO膜又はZnMgO膜である請求項1に記載の太陽電池。
- [9] 前記化合物半導体層と前記n形窓層との間に形成された、前記n形窓層の前記開

口と連通する開口を有するn形バッファ層を更に含む請求項1に記載の太陽電池。

[10] 前記n形バッファ層が、 $\text{Zn}(\text{O}, \text{OH})$ 膜又は $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$ 膜である請求項9に記載の太陽電池。

[11] 前記n形透明導電膜が、ITO膜、 $\text{SnO}_2$ 膜、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 膜又は $\text{ZnO}:\text{B}$ 膜である請求項1に記載の太陽電池。

[12] 前記基板が、Na、K及びLiからなる群より選択される少なくとも1種類のアルカリ金属元素を含有するガラス基板であり、

前記基板の線膨張係数と前記p形半導体結晶の線膨張係数との差が、 $1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下の範囲内である請求項1に記載の太陽電池。

[13] 基板上に導電膜を形成する工程と、

前記導電膜上に、Ib族元素、IIIb族元素及びVIb族元素を含有するp形半導体結晶を成長させる工程と、

前記p形半導体結晶上に、開口を有するn形窓層を形成する工程と、

前記n形窓層上及び前記n形窓層の前記開口下における前記p形半導体結晶上にn形透明導電膜を形成する工程とを含む太陽電池の製造方法であって、

前記n形窓層を形成する工程と前記n形透明導電膜を形成する工程との間に、前記n形窓層の前記開口下における前記p形半導体結晶の表面近傍にn形不純物をドーピングする工程を更に含むことを特徴とする太陽電池の製造方法。

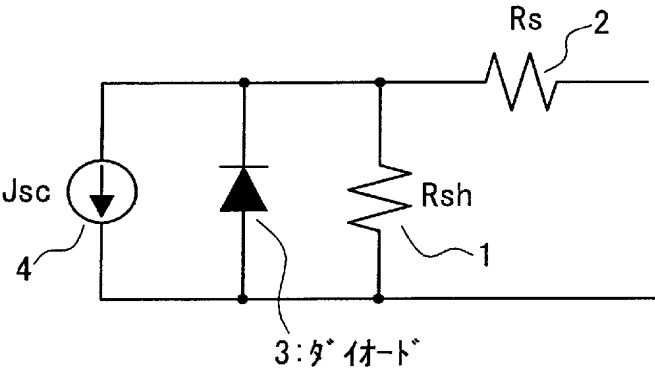
[14] 前記p形半導体結晶に前記n形不純物をドーピングする工程では、蒸着法又は気相堆積法を適用して、前記n形窓層上及び前記n形窓層の前記開口により露出している前記p形半導体結晶上に前記n形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により前記不純物膜中の前記n形不純物を前記p形半導体結晶の一部に拡散させる請求項13に記載の太陽電池の製造方法。

[15] 前記p形半導体結晶に前記n形不純物をドーピングする工程では、めっき法を適用して、前記n形窓層の前記開口により露出している前記p形半導体結晶上に前記n形不純物を堆積させて不純物膜を形成し、かつ、加熱処理により前記不純物膜中の前記n形不純物を前記p形半導体結晶の一部に拡散させる請求項13に記載の太陽電池

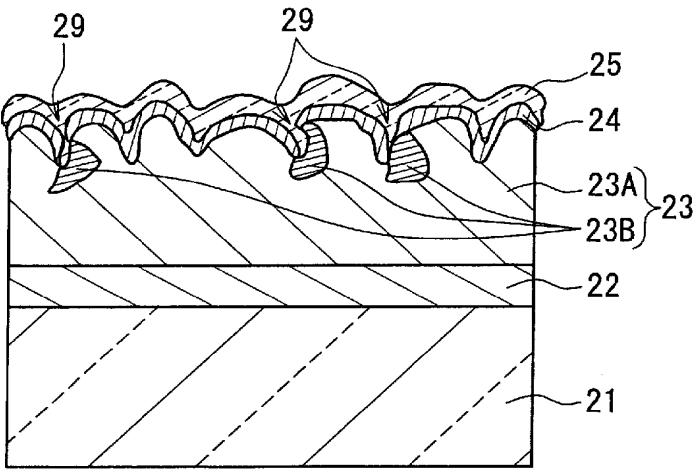
の製造方法。

- [16] 前記p形半導体結晶に前記n形不純物をドーピングする工程と前記n形透明導電膜を形成する工程との間に、前記不純物膜を除去する工程を更に含む請求項14又は15に記載の太陽電池の製造方法。
- [17] 前記p形半導体結晶に前記n形不純物をドーピングする工程では、イオン注入法を適用して、前記n形窓層の前記開口を通して前記p形半導体結晶の一部に前記n形不純物を注入する請求項13に記載の太陽電池の製造方法。
- [18] 前記p形半導体結晶に前記n形不純物をドーピングする工程では、前記n形不純物を注入した後に、更に加熱処理を行う請求項17に記載の太陽電池の製造方法。
- [19] 前記p形半導体結晶を成長させる工程と前記n形窓層を形成する工程との間に、開口を有するn形バッファ層を形成する工程を更に含む請求項13に記載の太陽電池の製造方法。

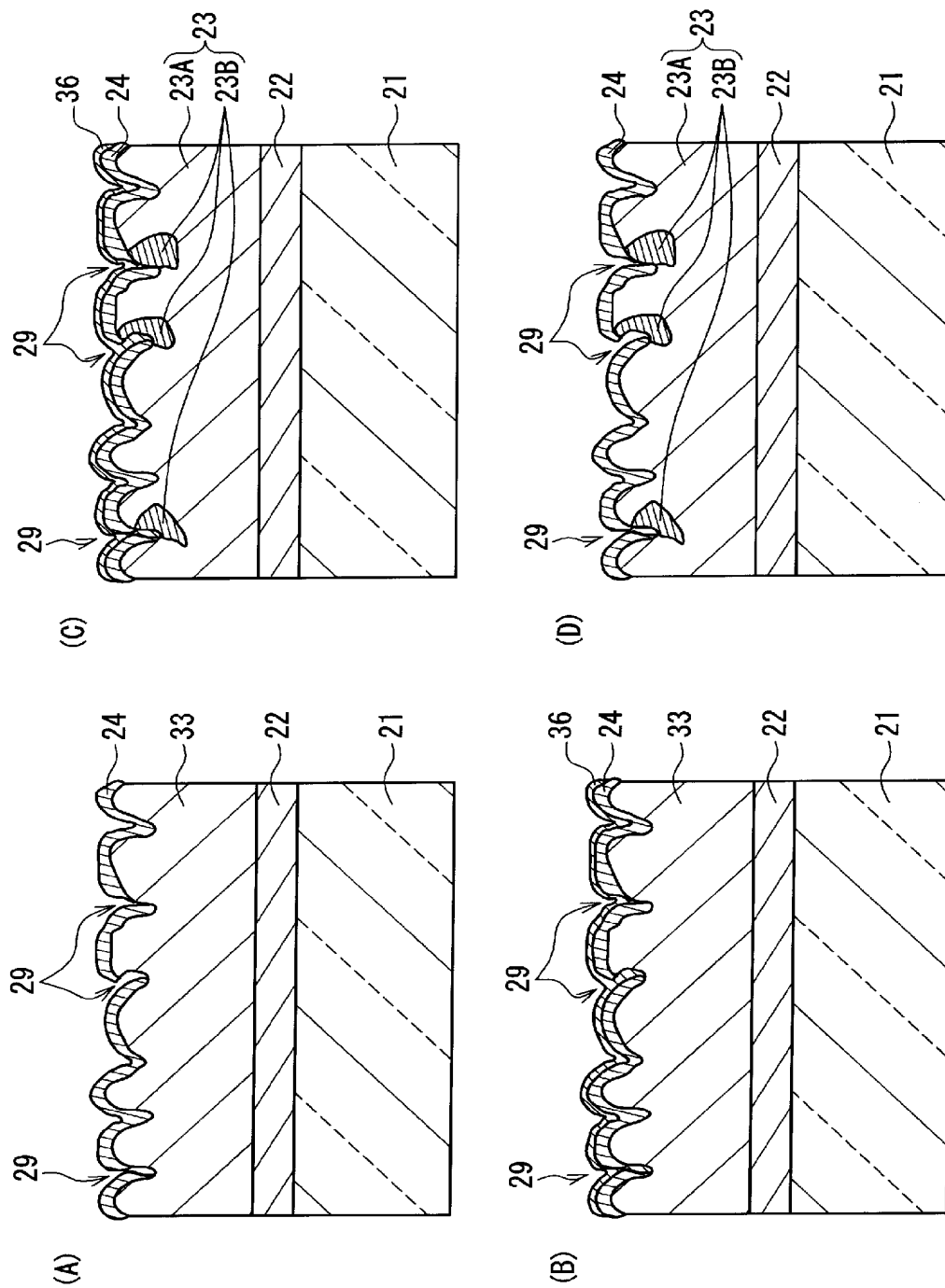
[図1]



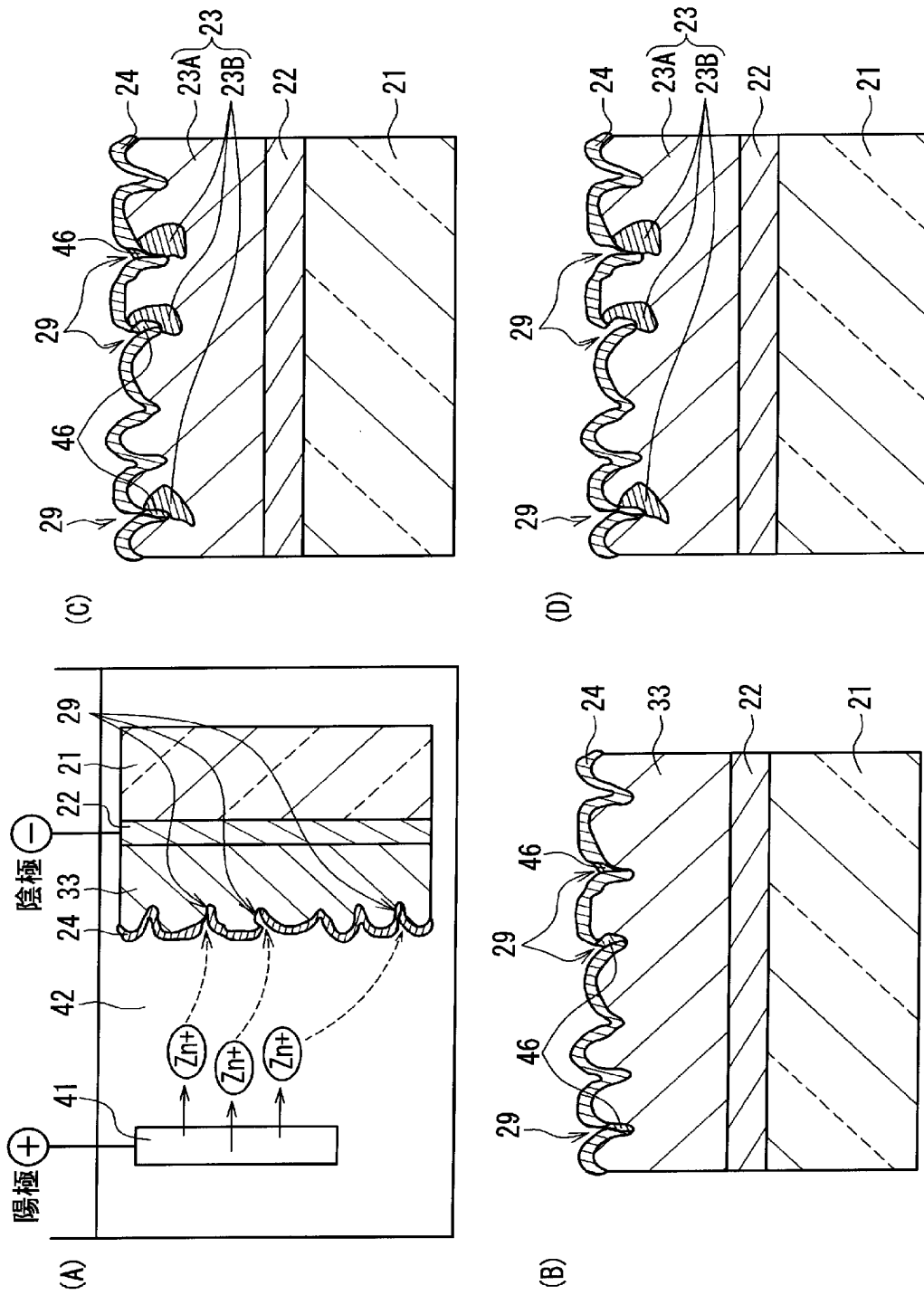
[図2]



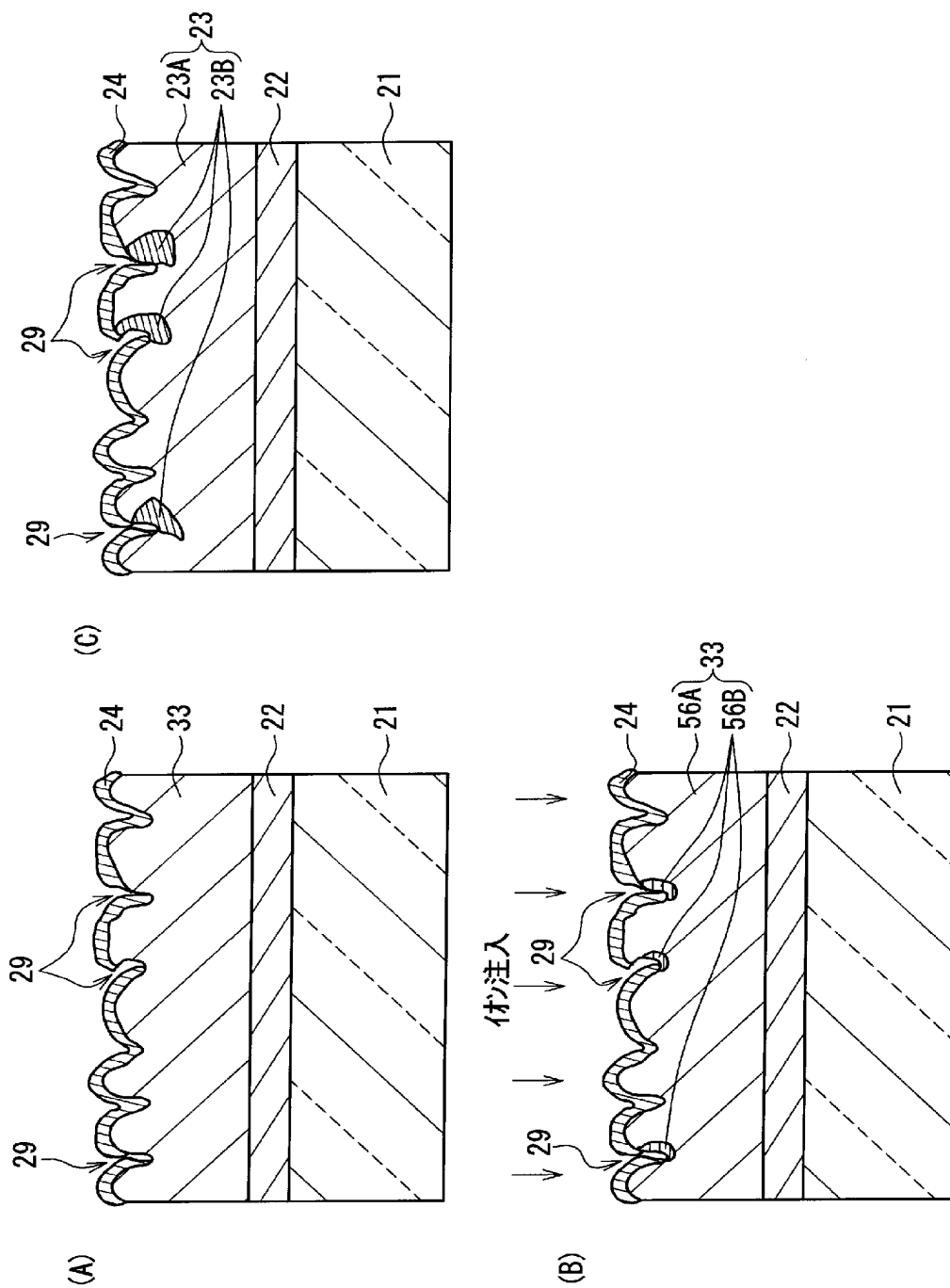
[図3]



[図4]

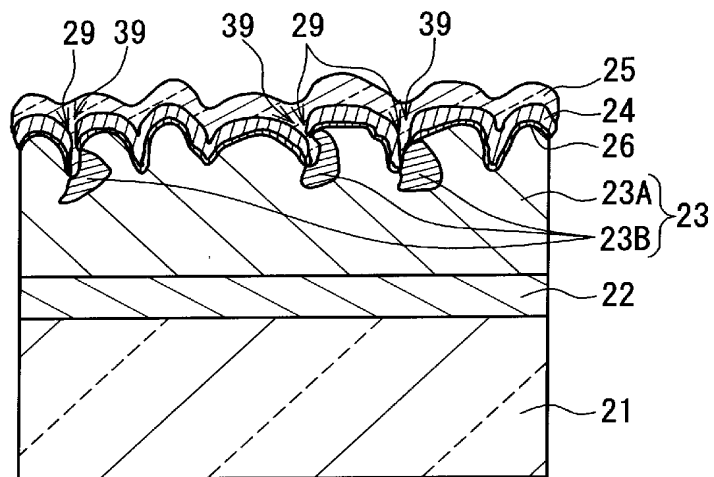


[図5]





[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/0336

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-117005 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98), & EP 837511 A & CN 1185662 A & JP 11-31834 A & US 6023020 A	1-19
A	JP 6-97481 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94), (Family: none)	1-19
A	JP 2000-323733 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), & DE 10010177 A & US 6259016 B & JP 2003-197935 A	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 February, 2005 (28.02.05)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/000247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-135498 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 22 May, 1998 (22.05.98), & EP 838863 A & US 5981868 A	1-19
A	JP 2002-343987 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 29 November, 2002 (29.11.02), (Family: none)	1-19

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/0336

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 10-117005 A (松下電器産業株式会社) 1998.05.06 & EP 837511 A & CN 1185662 A & J P 11-31834 A & US 6023020 A	1-19
A	J P 6-97481 A (松下電器産業株式会社) 1994.04.08 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 28.02.2005

国際調査報告の発送日 15.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 浜田 聖司

2 K 9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-323733 A (松下電器産業株式会社) 2000. 11. 24 & DE 10010177 A & US 6259016 B & JP 2003-197935 A	1-19
A	JP 10-135498 A (昭和シェル石油株式会社) 1998. 05. 22 & EP 838863 A & US 5981868 A	1-19
A	JP 2002-343987 A (昭和シェル石油株式会社) 2002. 11. 29 (ファミリーなし)	1-19